

## METHOD FOR PRODUCING POLYAMIDES

**Publication number:** WO03089496

**Publication date:** 2003-10-30

**Inventor:** WINTERLING HELMUT (DE); BENISCH CHRISTOPH (DE); HAHN THILO (DE)

**Applicant:** BASF AG (DE); WINTERLING HELMUT (DE); BENISCH CHRISTOPH (DE); HAHN THILO (DE)

**Classification:**

- **International:** C08G69/04; C08G69/08; C08G69/16; C08G69/20; C08G69/00; (IPC1-7): C08G69/00

- **european:** C08G69/04; C08G69/08; C08G69/16; C08G69/20

**Application number:** WO2003EP03614 20030408

**Priority number(s):** DE20021017439 20020418

**Also published as:**

EP1499656 (A1)  
US2005154182 (A1)  
MXPA04009238 (A)  
EP1499656 (A0)  
DE10217439 (A1)

[more >>](#)

**Cited documents:**

WO9938908  
DE10033544

[Report a data error here](#)

### Abstract of WO03089496

The invention relates to a method for producing a polyamide by converting a mixture containing a monomer that comprises a nitrile group and at least one additional functional group that is capable of forming a carboxamide group, in addition to water in the presence of titanium dioxide, which acts as the catalyst. Said method is characterised in that the titanium dioxide has a BET surface area ranging between 5 and 35 m<sup>2</sup>/g, determined by means of a volumetric process according to a multipoint method, as per the German standard DIN 66 131.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
30. Oktober 2003 (30.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/089496 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08G 69/00 (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; .., 67056 LUDWIGSHAFEN (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/03614 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 8. April 2003 (08.04.2003) (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 102 17 439.3 18. April 2002 (18.04.2002) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; .., 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): WINTERLING, Helmut [DE/DE]; Wittelsbachstr. 7, 67061 Ludwigshafen (DE). BENISCH, Christoph [DE/DE]; Windmühlstr. 21, 68165 Mannheim (DE). HAHN, Thilo [DE/DE]; Pielachtalstr. 14, 67071 Ludwigshafen (DE).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYAMIDES

**A1** (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYAMIDEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a polyamide by converting a mixture containing a monomer that comprises a nitrile group and at least one additional functional group that is capable of forming a carboxamide group, in addition to water in the presence of titanium dioxide, which acts as the catalyst. Said method is characterised in that the titanium dioxide has a BET surface area ranging between 5 and 35 m<sup>2</sup>/g, determined by means of a volumetric process according to a multipoint method, as per the German standard DIN 66 131.

**WO 03/089496 A1**

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von PolyamidenZusammenfassungVerfahren zur Herstellung eines Polyamids durch Umsetzung einer Mischung, die ein Monomeres, das eine Nitrilgruppe und mindestens eine weitere zur Bildung einer Carboxamidgruppe fähige funktionelle Gruppe aufweist, und Wasser enthält, in Gegenwart von Titandioxid als Katalysator, dadurch gekennzeichnet, daß das Titandioxid eine BET-Oberfläche, bestimmt gemäß der deutschen Norm DIN 66 131 nach der Mehrpunkt-methode mittels des volumetrischen Verfahrens, im Bereich von 5 bis 35 m<sup>2</sup>/g aufweist.

## Verfahren zur Herstellung von Polyamiden

### Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Polyamids durch Umsetzung einer Mischung, die ein Monomeres, das eine Nitrilgruppe und mindestens eine weitere zur Bildung einer Carboxamidgruppe fähige funktionelle Gruppe aufweist, und Wasser enthält, in Gegenwart von Titandioxid als Katalysator, dadurch gekennzeichnet, daß das Titandioxid eine BET-Oberfläche, bestimmt gemäß der deutschen Norm DIN 66 131 nach der Mehrpunktmetode mittels des volumetrischen Verfahrens, im Bereich von 5 bis 35 m<sup>2</sup>/g aufweist.

10

Polyamide, insbesondere Polyamid 6 und Polyamid 6.6, stellen technisch bedeutsame Polymere dar.

Verfahren zur Herstellung durch Umsetzung einer Mischung, die ein Monomeres, das eine Nitrilgruppe und mindestens eine weitere zur Bildung einer Carboxamidgruppe fähige funktionelle Gruppe aufweist, und Wasser enthält, in Gegenwart von Titandioxid als Katalysator ist bekannt, beispielsweise aus WO 99/38906, WO 99/38908 und WO 01/09224.

15

Dabei wird in WO 99/38906, WO 99/38908 und WO 01/09224 darauf hingewiesen, daß das Titandioxid eine BET-Oberfläche von mehr als 40 m<sup>2</sup>/g, vorzugsweise mehr als 100 m<sup>2</sup>/g aufweisen solle, da bei einer kleiner gewählten BET-Oberfläche das Schüttvolumen höher gewählt werden müsse, um eine ausreichende Katalysatoraktivität zu gewährleisten. Demgemäß werden in WO 99/38906, WO 99/38908 und WO 01/09224 beispielhaft Titandioxide mit BET-Oberflächen von 46, 50, 73 und 116 m<sup>2</sup>/g erwähnt.

20  
25  
30  
35  
40  
45

Die in WO 99/38906, WO 99/38908 und WO 01/09224 genannten Verfahren führen zwar zu Polymer mit an sich guten Eigenschaften; wünschenswert ist allerdings eine Verminderung des durch Auflösung des Katalysators bedingten Titandioxid-Gehalts des Polymers, auch wenn dieser Gehalt erheblich niedriger liegt als die Kontamination des Polymers bei der homogenen Katalyse. Je höher der Titandioxid-Gehalt des Polymers liegt, desto höher ist der Verlust an Katalysator pro Mengeneinheit an Polymer. Zur Erzielung einer längeren Katalysator-Standzeit ist eine Verringerung des Titandioxid-Gehalts des Polymers erwünscht.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, daß die Herstellung von Polyamiden durch Umsetzung einer Mischung, die ein Monomeres, das eine Nitrilgruppe und mindestens eine weitere zur Bildung einer Carboxamidgruppe  
5 fähige funktionelle Gruppe aufweist, und Wasser enthält, in Gegenwart von Titandioxid als Katalysator auf technisch einfache und wirtschaftliche Weise, insbesondere ohne eine Reduzierung der Katalysatoraktivität gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren, unter Vermeidung des genannten Nachteils er-  
10 möglich.

Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden.

Unter Polyamiden werden Homopolymere, Copolymere, Mischungen und  
15 Ppropfungen von synthetischen langkettigen Polyamiden verstanden, die als wesentlichen Bestandteil wiederkehrend Carboxamid-Gruppen in der Polymer-Hauptkette aufweisen. Beispiele solcher Polyamide sind Nylon 6 (Polycaprolactam), Nylon 6,6 (Polyhexamethylenadipamid), Nylon 4,6 (Polytetramethylenadipamid), Nylon 6,10 (Polyhe-  
20 xamethylensebacamid), Nylon 7 (Polyenantholactam), Nylon 11 (Po-  
lyundecanolactam), Nylon 12 (Polydodecanolactam). Diese Polyamide tragen bekanntermaßen den generischen Namen Nylon. Unter Poly-  
amiden werden auch die sogenannten Aramide verstanden (aromati-  
sche Polyamide), wie Poly-metaphenylen-isophthalamid (NOMEX®,  
25 US-A-3,287,324) oder Poly-paraphenylen-terephthalamid (KEVLAR®, US-A-3,671,542).

Erfindungsgemäß setzt man zur Herstellung des Polyamids eine Mischung ein, die ein Monomeres, das eine Nitrilgruppe und minde-  
30 stens eine, wie 1, 2, 3, 4, 5, vorzugsweise 1, 2, 3, insbesondere 1, weitere zur Bildung einer Carboxamidgruppe fähige funktionelle Gruppe aufweist, enthält.

Als zur Bildung einer Carboxamidgruppe fähige funktionelle Gruppe  
35 kommen vorteilhaft eine Carbonsäuregruppe oder eine funktionelle Gruppe, aus denen in dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Carbo-  
nsäure-Äquivalent im Sinne der Bildung einer Carboxamid-Gruppe freigesetzt werden kann, wie Nitrilgruppe, Carbonsäureester-  
gruppe, Carbonsäureamidgruppe, oder vorteilhaft eine Amingruppe  
40 oder eine funktionelle Gruppe, aus denen in dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Amin-Äquivalent im Sinne der Bildung einer Carboxa-  
mid-Gruppe freigesetzt werden kann, in Betracht. Weist das Monomer mehrere solcher zur Bildung einer Carboxamidgruppe fähige funktioneller Gruppen auf, so kann das Monomer mehrere gleiche  
45 oder unterschiedliche solcher Gruppen tragen. Ebenso kann ein Monomer oder ein Gemisch mehrerer solcher Monomere eingesetzt wer-

den, die im Sinne der vorliegenden Erfindung gleichermaßen als Monomer beschrieben werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann man ein Monomer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Dinitril, Nitrilocarbonsäureamid, Nitrilocarbonsäure, Nitrilocarbonsäureester, Aminonitril oder deren Gemische einsetzen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommt ein aliphatisches Monomer in Betracht. Dabei haben sich Monomere, bei denen die Nitrilgruppe und die weiteren, zur Bildung einer Carboxamid-Gruppe fähige funktionelle Gruppe alpha,omega-ständig sind, insbesondere ein Monomer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus alpha,omega-Dinitril, alpha,omega-Nitrilocarbonsäureamid, alpha,omega-Nitrilocarbonsäure, alpha,omega-Nitrilocarbonsäureester, alpha,omega-Aminonitril oder deren Gemische, als besonders vorteilhaft erwiesen.

Unter den alpha,omega-Aminonitrilen sind solche mit 4 bis 12 C-Atomen, weiter solche mit 4 bis 9 C-Atomen im Alkylenrest, oder ein Aminoalkylenarylnitril mit 8 bis 13 C-Atomen bevorzugt, insbesondere solche, die zwischen der aromatischen Einheit und der Amino- und Nitrilgruppe eine Alkylengruppe mit mindestens einem C-Atom aufweisen. Unter den Aminoalkylenarylnitrilen sind insbesondere solche bevorzugt, die die Amino- und Nitrilgruppe in 1,4-Stellung hinsichtlich des Arylensystems zueinander aufweisen.

Als alpha,omega-Aminonitril setzt man weiter bevorzugt lineare alpha,omega-Aminoalkylenitrile ein, wobei der Alkylenrest (-CH<sub>2</sub>-) vorzugsweise 4 bis 12 C-Atome, besonders bevorzugt von 4 bis 9 C-Atome enthält, wie 5-Amino-1-cyanopentan (6-Aminocapronitril), 30 6-Amino-1-cyanohexan, 7-Amino-1-cyanoheptan, 8-Amino-1-cyanoocantan, 9-Amino-1-cyanononan, insbesondere bevorzugt 6-Aminocapronitril.

6-Aminocapronitril erhält man üblicherweise durch Hydrierung von Adipodinitril nach bekannten Verfahren, wie sie beispielsweise in WO 99/38906, WO 99/38908 und WO 01/09224 genannt sind.

Unter den alpha,omega-Dinitrilen sind solche mit 3 bis 11 C-Atomen, weiter solche mit 3 bis 8 C-Atomen im Alkylenrest, oder ein Alkylenarylendinitril mit 7 bis 12 C-Atomen bevorzugt, insbesondere solche, die zwischen der aromatischen Einheit und der Amino- und Nitrilgruppe eine Alkylengruppe mit mindestens einem C-Atom aufweisen. Unter den Alkylenarylendinitril sind insbesondere solche bevorzugt, die die beiden Nitrilgruppen in 1,4-Stellung hinsichtlich des Arylensystems zueinander aufweisen.

Als alpha,omega-Dinitril setzt man weiter bevorzugt lineare alpha,omega-Alkylen dinitrile ein, wobei der Alkylenrest (-CH<sub>2</sub>-) vorzugsweise 3 bis 11 C-Atome, besonders bevorzugt von 3 bis 8 C-Atome enthält, wie Propan-1,3-dinitril, Butan-1,4-dinitril  
 5 (Adipodinitril), Pentan-1,5-dinitril, 1,6-Hexan-1,6-dinitril, Heptan-1,7-dinitril, Octan-1,8-dinitril, insbesondere bevorzugt Adipodinitril.

Unter den alpha,omega-Nitrilocarbonsäuren sind solche mit 3 bis  
 10 11 C-Atomen, weiter solche mit 3 bis 8 C-Atomen im Alkylenrest, oder eine Nitriloalkylenarylcabonsäure mit 7 bis 12 C-Atomen bevorzugt, insbesondere solche, die zwischen der aromatischen Einheit und der Carbonsäure- und Nitrilgruppe eine Alkylengruppe mit mindestens einem C-Atom aufweisen. Unter den Nitriloalkylenarylcabonsäuren sind insbesondere solche bevorzugt, die die Carbonsäure- und Nitrilgruppe in 1,4-Stellung hinsichtlich des Arylensystems zueinander aufweisen.

Als alpha,omega-Nitrilocarbonsäure setzt man weiter bevorzugt lin-  
 20 neare alpha,omega-Nitriloalkylen carbonsäuren ein, wobei der Alkylenrest (-CH<sub>2</sub>-) vorzugsweise 3 bis 11 C-Atome, besonders bevorzugt von 4 bis 9 C-Atome enthält, wie 5-Nitrilo-1-pentancabonsäure (5-Cyanovaleriansäure), 6-Nitrilo-1-hexancabonsäure, 7-Nitrilo-1-heptancabonsäure, 8-Nitrilo-1-octancabonsäure,  
 25 9-Nitrilo-1-nonancabonsäure, insbesondere bevorzugt 5-Cyanovaleriansäure.

Unter den alpha,omega-Nitrilocarbonsäureamiden sind solche mit 3 bis 11 C-Atomen, weiter solche mit 3 bis 8 C-Atomen im Alkylen-  
 30 rest, oder ein Nitriloalkylenarylcabonsäureamid mit 7 bis 12 C-Atomen bevorzugt, insbesondere solche, die zwischen der aromatischen Einheit und der Carbonsäureamid- und Nitrilgruppe eine Alkylengruppe mit mindestens einem C-Atom aufweisen. Unter den Nitriloalkylenarylcabonsäureamiden sind insbesondere solche bevorzugt, die die Carbonsäureamid- und Nitrilgruppe in 1,4-Stellung hinsichtlich des Arylensystems zueinander aufweisen.

Als alpha,omega-Nitrilocarbonsäureamid setzt man weiter bevorzugt lineare alpha,omega-Nitriloalkylen carbonsäureamide ein, wobei der Alkylenrest (-CH<sub>2</sub>-) vorzugsweise 3 bis 11 C-Atome, besonders bevorzugt von 3 bis 8 C-Atome enthält, wie 5-Nitrilo-1-pentancabonsäureamid (5-Cyanovaleriansäureamid), 6-Nitrilo-1-hexancabonsäureamid, 7-Nitrilo-1-heptancabonsäureamid, 8-Nitrilo-1-octancabonsäureamid, 9-Nitrilo-1-nonancabonsäureamid, insbesondere bevorzugt 5-Cyanovaleriansäureamid.

Unter den alpha,omega-Nitrilocarbonsäureestern sind in der alpha,omega-Nitrilocarbonsäure-Komponente die bereits genannten Nitrilocarbonsäuren bevorzugt.

- 5 Als Alkoholkomponente des Esters sind C1-C4-Alkylester bevorzugt, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, insbesondere Methyl.

Bevorzugt kommen 5-Nitrilo-1-pentancarbonsäureester (5-Cyanovaleiansäureester), 6-Nitrilo-1-hexancarbonsäureester, 7-Nitrilo-1-heptancarbonsäureester, 8-Nitrilo-1-octancarbonsäureester, 9-Nitrilo-1-nonancarbonsäureester, insbesondere bevorzugt 5-Cyanovaleriansäuremethylester, in Betracht.

- 15 Besonders bevorzugt können solche Monomere eingesetzt werden, die zur Bildung von Polyamid 6, Polyamid 6.6 oder deren Copolymeren geeignet sind, wie Adipodinitril, 5-Cyanovaleriansäureamid, 5-Cyanovaleriansäure, Cyanovaleriansäure-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylester, 6-Aminocapronitrit oder deren Gemische, insbesondere Adipodinitril, 5-Cyanovaleriansäureamid, 5-Cyanovaleriansäure, 6-Aminocapronitrit oder deren Gemische, insbesondere bevorzugt 6-Aminocapronitrit, Adipodinitril oder deren Gemische.

Setzt man als Monomer eine Verbindung ein, in denen das  
 25 Verhältnis der molaren Summe aus der einen Nitrilgruppe, und der funktionellen Gruppen, aus denen in dem erfindungsgemäßem Verfahren ein Carbonsäure-Äquivalent im Sinne der Bildung einer Carboxamid-Gruppe freigesetzt werden kann einschließlich der Carbonsäure-Gruppen selbst, zu der molaren Summe der Aminogruppen und  
 30 der funktionellen Gruppen, aus denen in dem erfindungsgemäßem Verfahren ein Amino-Äquivalent im Sinne der Bildung einer Carboxamid-Gruppe freigesetzt werden kann, außerhalb des Bereichs von 0,9:1 bis 1:0,9 liegt, wie beispielsweise im Falle von Adipodinitril, 5-Cyanovaleriansäure, 5-Cyanovaleriansäureamid und 5-Cyanovaleriansäurealkylester, in denen das Verhältnis der beiden molaren Summen zueinander 2:0 beträgt, kommt vorteilhaft eine derartige Zugabe von solchen zur Bildung von Polyamiden geeigneten Verbindungen in Betracht, daß das Verhältnis der molaren Summe aus der einen Nitrilgruppe, und der funktionellen Gruppen, aus  
 40 denen in dem erfindungsgemäßem Verfahren ein Carbonsäure-Äquivalent im Sinne der Bildung einer Carboxamid-Gruppe freigesetzt werden kann einschließlich der Carbonsäure-Gruppen selbst, zu der molaren Summe der Aminogruppen und der funktionellen Gruppen, aus denen in dem erfindungsgemäßem Verfahren ein Amino-Äquivalent im  
 45 Sinne der Bildung einer Carboxamid-Gruppe freigesetzt werden kann, in den Bereich von 0,9:1 bis 1:0,9 verschoben wird.

- Im Falle eines Monomers ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Dinitril, Nitrilocarbonsäureamid, Nitrilocarbonsäure, Nitrilocarbonsäureester oder deren Gemische kommt vorteilhaft die Zugabe eines mehrwertigen, wie zwei-, drei- oder vierwertigen, insbesondere zweiwertigen Amins (also eines Diamins), vorzugsweise im Falle eines Diamins in einem molaren Verhältnis von dem genannten Monomer zu Diamin in einem Molverhältnis im Bereich von 0,9:1 bis 1:0,9, insbesondere 0,95:1 bis 1:0,95 in Betracht.
- 10 Als Diamine können einzeln oder im Gemisch prinzipiell alle Diamine eingesetzt werden. Unter diesen sind die alpha,omega-Diamine bevorzugt, wobei unter letzteren solche mit 2 bis 12 C-Atomen, weiter solche mit 2 bis 10 C-Atomen im Alkylenrest, oder ein Alkylenaryldiamin mit 8 bis 13 C-Atomen bevorzugt, insbesondere solche, die zwischen der aromatischen Einheit und den beiden Aminogruppen eine Alkylengruppe mit mindestens einem C-Atom aufweisen. Unter den Alkylenaryldiaminen sind insbesondere solche bevorzugt, die die beiden Aminogruppen in 1,4-Stellung hinsichtlich des Arylensystems zueinander aufweisen.
- 20 Als alpha,omega-Diamin setzt man weiter bevorzugt lineare alpha,omega-Alkylendiamine ein, wobei der Alkylenrest (-CH<sub>2</sub>-) vorzugsweise 2 bis 12 C-Atome, besonders bevorzugt von 2 bis 10 C-Atome enthält, wie 1,2-Diaminoethan, 1,3-Diaminopropan, 25 1,4-Diaminobutan, 1,5-Diaminopentan, 1,6-Diaminohexan (Hexamethylendiamin), 1,7-Diaminoheptan, 1,8-Diaminoctan, 1,9-Diaminononan, 1,10-Diaminodecan, insbesondere bevorzugt Hexamethylen-diamin.
- 30 Weiter bevorzugt sind als alpha,omega-Diamine alpha,omega-Alkylenamine, wobei der Alkylenrest vorzugsweise 2 bis 12 C-Atome, besonders bevorzugt von 2 bis 10 C-Atome enthält, und mindestens ein Kohlenstoffatom der Alkylenkette substituiert ist, vorzugsweise durch einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylrest, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, 35 i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, insbesondere Methyl, substituiert ist, wie 2-Methyl-1,5-diaminopentan. 2-Methyl-1,5-diaminopentan ist beispielsweise erhältlich durch Hydrierung des bei der Herstellung von Adipodinitril durch doppelte Hydrocyanierung von Butadien anfallenden Nebenprodukts
- 40 2-Methylglutarodinitril.

Zusätzlich zu dem Monomeren, das eine Nitrilgruppe und mindestens eine weitere zur Bildung einer Carboxamidgruppe fähige funktionelle Gruppe aufweist, können weitere Verbindungen, die bekanntermaßen zur Herstellung von Polyamiden als Monomer eingesetzt werden können, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Lactamen, omega-Aminocarbonsäuren, omega-Aminocarbonsäureamid-

den, omega-Aminocarbonsäuresalze, omega-Aminocarbonsäureester, äquimolaren Mischungen aus Diaminen und Dicarbonsäuren, Dicarbonsäure/Diamin-Salzen oder Gemische solcher Monomere, eingesetzt werden.

5

Als solche zusätzliche Verbindungen kommen

Monomere oder Oligomere eines C<sub>2</sub> - bis C<sub>20</sub> - vorzugsweise C<sub>2</sub> - bis C<sub>18</sub> - arylaliphatischen oder vorzugsweise aliphatischen Lactams , 10 wie Enantholactam, Undecanolactam, Dodecanolactam oder Caprolactam, insbesondere Caprolactam,

Monomere oder Oligomere von C<sub>2</sub> - bis C<sub>20</sub> -, vorzugsweise C<sub>3</sub> - bis C<sub>18</sub> - Aminocarbonsäuren, wie 6-Aminocapronsäure, 11-Aminoundecansäure, sowie deren Salze, wie Alkalalisalze, beispielsweise Lithium-, Natrium-, Kalium-Salze, 15

Monomere oder Oligomere von C<sub>2</sub> - bis C<sub>20</sub> - Aminosäureamiden, wie 6-Aminocapronsäureamid, 11-Aminoundecansäureamid,

20

Monomere oder Oligomere von Estern, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylester, wie Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl-, s-Butyl-ester, von C<sub>2</sub> - bis C<sub>20</sub> -, vorzugsweise C<sub>3</sub> - bis C<sub>18</sub> - Aminocarbonsäuren, wie 6-Aminocapronsäureester, beispielsweise 25 6-Aminocapronsäuremethylester, 11-Aminoundecansäureester, beispielsweise 11-Aminoundecansäuremethylester,

Monomere oder Oligomere eines C<sub>2</sub> - bis C<sub>20</sub> -, vorzugsweise C<sub>2</sub> - bis C<sub>12</sub> - Alkyldiamins, wie Tetramethylenediamin oder vorzugsweise 30 Hexamethylenediamin,

mit einer C<sub>2</sub> - bis C<sub>20</sub> -, vorzugsweise C<sub>2</sub> - bis C<sub>14</sub> - aliphatischen Dicarbonsäure, wie Sebacinsäure, Decandicarbonsäure oder Adipinsäure,

35

Monomere oder Oligomere eines C<sub>2</sub> - bis C<sub>20</sub> -, vorzugsweise C<sub>2</sub> - bis C<sub>12</sub> - Alkyldiamins, wie Tetramethylenediamin oder vorzugsweise Hexamethylenediamin,

40 mit einer C<sub>8</sub> - bis C<sub>20</sub> -, vorzugsweise C<sub>8</sub> - bis C<sub>12</sub> - aromatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate , beispielsweise Chloride, wie 2,6-Naphthalindicarbonsäure, vorzugsweise Isophthalsäure oder Terephthalsäure,

45

Monomere oder Oligomere eines C<sub>2</sub> - bis C<sub>20</sub> -, vorzugsweise C<sub>2</sub> - bis C<sub>12</sub> - Alkyldiamins, wie Tetramethylendiamin oder vorzugsweise Hexamethylendiamin,

5 mit einer C<sub>9</sub> - bis C<sub>20</sub> -, vorzugsweise C<sub>9</sub> - bis C<sub>18</sub> - arylaliphatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie o-, m- oder p-Phenylendiessigsäure,

Monomere oder Oligomere eines C<sub>6</sub> - bis C<sub>20</sub> -, vorzugsweise C<sub>6</sub> - 10 bis C<sub>10</sub> - aromatischen Diamins, wie m- oder p-Phenylendiamin,

mit einer C<sub>2</sub> - bis C<sub>20</sub> -, vorzugsweise C<sub>2</sub> - bis C<sub>14</sub> - aliphatischen Dicarbonsäure, wie Sebacinsäure, Decandicarbonsäure oder Adipinsäure,

15 Monomere oder Oligomere eines C<sub>6</sub> - bis C<sub>20</sub> - vorzugsweise C<sub>6</sub> - bis C<sub>10</sub> - aromatischen Diamins, wie m- oder p-Phenylendiamin,

mit einer C<sub>8</sub> - bis C<sub>20</sub> -, vorzugsweise C<sub>8</sub> - bis C<sub>12</sub> - aromatischen 20 Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie 2,6-Naphthalindicarbonsäure, vorzugsweise Isophthalsäure oder Terephthalsäure,

Monomere oder Oligomere eines C<sub>6</sub> - bis C<sub>20</sub> - vorzugsweise C<sub>6</sub> - bis 25 C<sub>10</sub> - aromatischen Diamins, wie m- oder p-Phenylendiamin,

mit einer C<sub>9</sub> - bis C<sub>20</sub> -, vorzugsweise C<sub>9</sub> - bis C<sub>18</sub> - arylaliphatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie o-, m- oder p-Phenylendiessigsäure,

30 Monomere oder Oligomere eines C<sub>7</sub> - bis C<sub>20</sub> -, vorzugsweise C<sub>8</sub> - bis C<sub>18</sub> - arylaliphatischen Diamins, wie m- oder p-Xylylendiamin,

mit einer C<sub>2</sub> - bis C<sub>20</sub> -, vorzugsweise C<sub>2</sub> - bis C<sub>14</sub> - aliphatischen 35 Dicarbonsäure, wie Sebacinsäure, Decandicarbonsäure oder Adipinsäure,

Monomere oder Oligomere eines C<sub>7</sub> - bis C<sub>20</sub> -, vorzugsweise C<sub>8</sub> - bis C<sub>18</sub> - arylaliphatischen Diamins, wie m- oder p-Xylylendiamin,

40 mit einer C<sub>6</sub> - bis C<sub>20</sub> -, vorzugsweise C<sub>6</sub> - bis C<sub>10</sub> - aromatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie 2,6-Naphthalindicarbonsäure, vorzugsweise Isophthalsäure oder Terephthalsäure,

45 Monomere oder Oligomere eines C<sub>7</sub> - bis C<sub>20</sub> -, vorzugsweise C<sub>8</sub> - bis C<sub>18</sub> - arylaliphatischen Diamins, wie m- oder p-Xylylendiamin,

mit einer C<sub>9</sub> - bis C<sub>20</sub> -, vorzugsweise C<sub>9</sub> - bis C<sub>18</sub> - arylaliphatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie o-, m- oder p-Phenylen diessigsäure,

- 5 sowie Homopolymere, Copolymeren, Mischungen und Pfropfungen solcher Monomere oder Oligomere in Betracht.

Als Oligomere können vorteilhaft Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere solcher Monomere oder von Gemischen solcher Monomere eingesetzt werden.

Bevorzugt sind dabei solche zusätzliche Verbindungen, die bei der Polymerisation zu den Polyamiden Nylon 6, Nylon 6,6, Nylon 4,6, Nylon 6,10, Nylon 7, Nylon 11, Nylon 12 und den Aramiden Poly-metaphenylen-isophthalamid oder Poly-paraphenylen-terephthalamid, insbesondere zu Nylon 6 und Nylon 66, führen, wie Caprolactam, Adipinsäure und Hexamethylendiamin.

- Lactame können durch Umsetzung eines cyclischen Ketons mit  
 20 Hydroxylamin zu dem entsprechenden Oxim und anschließende Beckmann-Umlagerung erhalten werden oder aus den entsprechenden Aminonitrilen durch hydrolytische Cyclisierung vor oder während der Polymerisation, insbesondere in Gegenwart von Katalysatoren, wie Titandioxid, in an sich bekannter Weise erhalten werden.  
 25 Die Herstellung von omega-Aminocarbonsäuren, omega-Aminocarbon-säureamiden, omega-Aminocarbonsäuresalze, omega-Aminocarbonsäureester ist an sich bekannt. Sie können beispielsweise aus den entsprechenden Aminonitrilen vor oder während der Polymerisation erhalten werden.

30

Die Herstellung von Dicarbonsäuren ist an sich bekannt. Sie können beispielsweise aus den entsprechenden Dinitrilen vor oder während der Polymerisation erhalten werden.

- 35 Die Herstellung von Diaminen kann in an sich bekannter Weise, wie durch Hydrierung der entsprechenden Dinitrile, erfolgen.

Weiterhin kann man die Umsetzung vorteilhaft unter Zusatz an sich bekannter Kettenregler, beispielsweise Monocarbonsäuren, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkanmonocarbonsäuren, wie Essigsäure oder Propionsäure, vorzugsweise C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkanmonocarbonsäuren, wie Cyclopentancarbonsäure, Cyclohexancarbonsäure, vorzugsweise Benzol- und Naphthalinmonocarbonsäuren, wie Benzoësäure, Naphthalin-carbonsäure, beispielsweise Dicarbonsäuren, vorzugsweise  
 40 C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkandicarbonsäuren, wie Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure oder Decandicarbonsäure, vorzugsweise C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkandicarbonsäuren, wie 1,4-Cyclohexancarbonsäure, vorzugsweise

- Benzol- und Naphthalindicarbonsäuren, wie Isophthalsäure, Terephthalsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, beispielsweise Monoamine, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkanmonoamine, vorzugsweise C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkanmonoamine, wie Cyclopentanamin, Cyclohexanamin,
- 5 4-Amino-2,2,6,6-Tetramethylpiperidin, beispielsweise Benzol- und Naphthalinmonoamin, wie Anilin, Naphthalinamin, beispielsweise Diamine, vorzugsweise C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkandiamine, wie Hexamethylendiamin, vorzugsweise C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkandiamine, wie 1,4-Cyclohexandiamin, vorzugsweise Benzol-, Naphthalin- und Xylylidendiamine, wie o-Xylylydendiamin, m-Xylylydendiamin, p-Xylylidendiamin, oder Gemische solcher an sich bekannter Kettenregler durchgeführt werden. Solche Kettenregler können in an sich bekannter Weise vorzugsweise in Mengen im Bereich von 1 bis 55, besonders bevorzugt 1 bis 30, insbesondere 1 bis 15 µg/g Polyamid eingesetzt werden.
- 15 Erfindungsgemäß setzt man eine Mischung ein, die ein Monomeres, das eine Nitrilgruppe und mindestens eine weitere zur Bildung einer Carboxamidgruppe fähige funktionelle Gruppe aufweist, und Wasser enthält.
- 20 Das molare Verhältnis von Monomer, einschließlich etwaig zugegebener zusätzlicher zur Polyamid-Bildung fähiger Verbindungen, zu Wasser sollte vorteilhaft im Bereich von 1:1 bis 1:20, vorzugsweise 1:2 bis 1:15, insbesondere 1:2 bis 1:10 betragen.
- 25 In einer bevorzugten Ausführungsform sollte die Mischung als Monomer nur 6-Aminocapronitril enthalten und das molare Verhältnis von 6-Aminocapronitril zu Wasser vorteilhaft im Bereich von 1:1 bis 1:20, vorzugsweise 1:2 bis 1:15, insbesondere 30 1:2 bis 1:10 liegen.
- In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sollte die Mischung als Monomer nur Adipodinitril und Hexamethylendiamin enthalten und das molare Verhältnis der Mol-Summe aus Adipodinitril und
- 35 Hexamethylendiamin zu Wasser vorteilhaft im Bereich von 1:1 bis 1:20, vorzugsweise 1:2 bis 1:15, insbesondere 1:2 bis 1:10 liegen.
- In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sollte die Mischung als Monomer nur 6-Aminocapronitril, Adipodinitril und Hexamethylendiamin enthalten und das molare Verhältnis der Summe aus 6-Aminocapronitril, Adipodinitril und Hexamethylendiamin zu Wasser vorteilhaft im Bereich von 1:1 bis 1:20, vorzugsweise 1:2 bis 1:15, insbesondere 1:2 bis 1:10 liegen.
- 45

Für die erfindungsgemäße Umsetzung der Mischung zu einem Polyamid können dabei das Monomer und das Wasser zusammen oder getrennt der Reaktionsvorrichtung zugeführt werden.

- 5 Erfindungsgemäß führt man die Herstellung eines Polyamids in Gegenwart von Titandioxid als Katalysator durch, wobei das Titandioxid eine BET-Oberfläche, bestimmt gemäß der deutschen Norm DIN 66. 131 nach der Mehrpunktmetode mittels des volumetrischen Verfahrens, im Bereich von 5 bis 35 m<sup>2</sup>/g , vorzugsweise im Bereich  
 10 von 15 bis 35 m<sup>2</sup>/g aufweist.

Vorteilhaft sollte das Titandioxid vollständig in der Anatas-Form vorliegen; nach bisherigen Beobachtungen kann das Titandioxid auch in Mengen von 0 bis 30 Gew.-%, vorteilhaft 20-30 Gew.-%,  
 15 bezogen auf insgesamt eingesetztes Titandioxid, aus Rutil (Rest Anatas) bestehen.

Das Titandioxid kann vorzugsweise in Gestalt von Formkörpern, wie Stränge oder Granulat, eingesetzt werden. Besonders bevorzugt  
 20 wird ein Granulat mit einer mittleren Länge von 5 bis 20 mm, insbesondere etwa 10 mm, und einem mittleren Durchmesser von 1 bis 6 mm, insbesondere etwa 4 mm.

Die Schneidhärte ist an sich nicht kritisch und kann im Bereich  
 25 kleiner Werte, wie von 2 N bis 10 N, mittlerer Werte, wie größer 10 N bis 20 N, oder auch hoher Werte, wie größer 20 N oder größer 25 N, liegen.

Die Katalysatoren können aus handelsüblichen Titandioxid-Pulvern  
 30 hergestellt werden. Dabei kann ein Teil des Titandioxids durch andere Oxide, wie Wolframoxid ersetzt werden. Im Falle von Wolframoxid kommen vorteilhaft Mengen von bis zu 40 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 30 Gew.-%, insbesondere 15-25 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Summe an Titandioxid und Wolframoxid, in Be-  
 35 tracht.

Die Konfektionierung der Katalysatoren kann nach an sich bekannten Verfahren erfolgen, wie sie beispielsweise in Ertl, Knözinger, Weitkamp: "Handbook of heterogeneous catalysis", VCH  
 40 Weinheim, 1997, Seiten 98ff beschrieben sind.

Die Umsetzung gemäß erfindungsgemäßem Verfahren kann diskontinuierlich, vorzugsweise kontinuierlich durchgeführt werden.

45 Im Falle einer kontinuierlichen Verfahrensweise kann die Umsetzung in für die Herstellung von Polyamiden an sich bekannten Reaktoren, wie einem oder mehreren Strömungsrohren, einem oder meh-

reren Rührkesseln oder Kombinationen solcher Vorrichtungen durchgeführt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann die Umsetzung gemäß 5 erfindungsgemäßem Verfahren in mindestens einem Strömungsrohr durchgeführt und das als Katalysator verwendete Titandioxid in der Gestalt von Formkörpern in Kombination mit metallischen Füllkörpern eingesetzt werden.

10 Die metallischen Füllkörper sind vorzugsweise aus korrosionsbeständigem Metallen, insbesondere korrosionsbeständigem Stahl aufgebaut. Die Füllkörper können dabei jede geeignete Geometrie haben. Besonders bevorzugt handelt es sich um Rachig-Ringe. Die Rachig-Ringe weisen dabei vorzugsweise einen mittleren Durchmesser 15 im Bereich von 2 bis 6 mm, vorzugsweise von etwa 3 mm auf.

Die Größe der Titandioxid-Formkörper, vorzugsweise des Titandioxid-Granulats, sollte vorteilhaft so gewählt werden, daß zum einen eine mechanische Abtrennung der Formkörper durch Filter und 20 Siebe problemlos möglich ist, zum anderen der durch den Strömungswiderstand hervorgerufene Druckaufbau aufgrund der erhöhten Festkörperdichte im Reaktor technisch kontrollierbar bleibt. Die mittlere Schüttdichte im Strömungsrohr-Reaktor kann durch ein geeignetes Verhältnis von Titandioxid-Formkörper zu metallischem 25 Füllkörper eingestellt werden. Dabei können im Strömungsrohr auch Gemische aus Titandioxid-Formkörpern und metallischen Füllkörpern vorliegen. Vorzugsweise sind die Titandioxid-Formkörper und die metallischen Füllkörper im Strömungsrohr geschichtet. Dabei kann vorteilhaft in Strömungsrichtung auf eine Schicht Titandioxid- 30 Formkörper eine Schicht metallischer Füllkörper folgen. Es kann auch eine abwechselnde Schichtfolge beider Formkörper mit 2 bis 20, vorzugsweise 3 bis 15 Schichten vorliegen.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform kann die 35 Umsetzung gemäß erfindungsgemäßem Verfahren in mindestens einem Strömungsrohr durchgeführt und das als Katalysator verwendete Titandioxid in der Gestalt von Formkörpern in Kombination mit an das Strömungsrohr befestigten, den Katalysator tragenden Einbauten eingesetzt werden. Solche Katalysator tragende Einbauten können sich über den gesamten Rohrquerschnitt oder nur über Teile 40 des Rohrquerschnitts, wie ein Segment oder einen Kreisring, erstrecken. Die Einbauten können dabei jede geeignete Geometrie haben. Vorteilhaft kommen beispielsweise Netze, Lochbleche oder perforierte Flächengebilde, wie Folien oder Bleche, in Betracht.

Die Einbauten sind vorzugsweise aus korrosionsbeständigem Metall, insbesondere korrosionsbeständigem Stahl aufgebaut.

Die Größe der Titandioxid-Formkörper, vorzugsweise des Titandioxid-Granulats, sollte vorteilhaft so gewählt werden, daß zum einen eine mechanische Abtrennung der Formkörper durch Filter und Siebe problemlos möglich ist, zum anderen der durch den Strömungswiderstand hervorgerufene Druckaufbau aufgrund der erhöhten Festkörperfiedichte im Reaktor technisch kontrollierbar bleibt. Die mittlere Schüttfiedichte im Strömungsrohr-Reaktor kann durch ein geeignetes Verhältnis von Titandioxid-Formkörper zu den Katalysator tragenden Einbauten eingestellt werden.

Die erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines Polyamids durch Umsetzung einer Mischung, die ein Monomeres, das eine Nitrilgruppe und mindestens eine weitere zur Bildung einer Carboxamidgruppe fähige funktionelle Gruppe aufweist, und Wasser enthält, kann in einer oder in mehreren, wie zwei, drei oder vier Stufen erfolgen, die sich in den Verfahrensparametern, wie Druck und Temperatur, unterscheiden können. Zwischen den einzelnen Stufen kann der bei der Reaktion entstehende Ammoniak vorteilhaft abgetrennt werden.

Verfahren zur Herstellung eines Polyamids durch Umsetzung einer Mischung, die ein Monomeres, das eine Nitrilgruppe und mindestens eine weitere zur Bildung einer Carboxamidgruppe fähige funktionelle Gruppe aufweist, und Wasser enthält, in Gegenwart von Titandioxid als Katalysator sind an sich bekannt, beispielsweise aus WO 99/38906, WO 99/38908 und WO 01/09224, deren Inhalt hiermit in die vorliegende Beschreibung inkorporiert wird ("incorporation by reference").

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens gegenüber den in WO 99/38906, WO 99/38908 und WO 01/09224 beschriebenen ist dabei bereits dadurch erzielbar, daß in einer Stufe der in WO 99/38906, WO 99/38908 und WO 01/09224 beschriebenen Stufen das dort eingesetzte Titandioxid durch ein solches gemäß vorliegender Erfindung ausgetauscht wird. In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform sollte das gesamte in den Verfahren gemäß WO 99/38906, WO 99/38908 und WO 01/09224 als Katalysator eingesetzte Tita-

dioxid durch ein solches gemäß vorliegender Erfindung ausgetauscht werden.

Bei ansonsten gleichen Verfahrensparametern, wie Druck, Temperatur, Stoffströmen, Konzentrationen, Einsatzstoffen, führt das erfindungsgemäße Verfahren gegenüber den Verfahren gemäß

WO 99/38906, WO 99/38908 und WO 01/09224 zu einem Polyamid mit reduziertem Titandioxid-Gehalt.

Überraschenderweise zeigt sich dabei, daß die im Stand der Technik behauptete Reduzierung der Katalysatoraktivität bei der BET-Oberfläche des Katalysators gemäß vorliegender Erfindung nicht eintritt, sondern die Katalysatoraktivität in dem erfindungsgemäßen Verfahren gleich hoch ist wie in den in WO 99/38906, WO 99/38908 und WO 01/09224 beschriebenen Verfahren.

10

### Beispiele

Sämtliche Beispiele und Vergleichsbeispiele wurden in einer mehrstufigen Anlage durchgeführt, wie sie schematisch in WO 99/38908, Fig. 1, dargestellt ist.

Als Reaktor (1) wurde ein Rohr mit einem Leervolumen von 60 Litern und einer Innenlänge von 5 m verwendet.

20 Als Stufe (2) wurde ein 100 l fassender Zentrifugalabscheider eingesetzt.

Als Stufe (3) wurde ein mit Raschig-Ringen (Durchmesser 6 mm, Länge 6 mm) gefülltes Rohr mit einem Leervolumen von 30 Litern 25 und einer Innenlänge von 2,5 m verwendet.

Als Stufe (4) wurde ein Zentrifugalabscheider mit einem Volumen von 264 Litern eingesetzt, aus dem die Polymerschmelze mit Hilfe einer Zahnradpumpe strangförmig ausgefahren wurde (A).

30

Es wurden folgende Verfahrensparameter eingestellt:

#### Stufe (1):

Massestrom: 20 kg/h

35 6-Aminocapronitril/Wasser: 1:6 mol/mol

Druck: 80 bar

Temperatur: 240°C

#### Stufe (2):

40 Stand: 15 %

Druck: 30 bar

Temperatur: 250°C

45

Stufe (3)  
 Wasserzusatz: 10 Gew.-%, bezogen auf Stoffstrom in Stufe (1)  
 Druck: 45 bar  
 5 Temperatur: 250°C

Stufe 4  
 Stand: 25 %  
 Druck: 1 bar  
 10 Temperatur: 260°C

Es wurden in Stufe (1) folgende Katalysatoren eingesetzt:

#### Vergleichsbeispiel 1

15 Stufe (1) wurde vollständig mit einem Titandioxid mit einer BET-Oberfläche von 50 m<sup>2</sup>/g, einer Stranglänge im Bereich von 2 bis 14 mm und einer Strangdicke von 4 mm gemäß WO 99/38908, Seite 29, Zeile 28-31, gefüllt.

20 Beispiel 1

Das in Vergleichsbeispiel 1 verwendete Titandioxid-Granulat wurde vor dem Einbau 20 Stunden bei 500°C getempert und wies eine BET-25 Oberfläche von 30 m<sup>2</sup>/g auf.

#### Beispiel 2

Stufe (1) wurde in fünf gleichlange Segmente mit einer Länge von 30 jeweils 1 m unterteilt, an deren Eingang sich jeweils ein Sieb aus Edelstahl (1.4571), (Maschenweite 2 mm) befand. Jedes Segment wurde mit dem Katalysator gemäß Beispiel 1 vollständig gefüllt und die Segmente zusammengesetzt, so daß die Stufe (1) gemäß Beispiel 2 die gleiche Geometrie wie Stufe (1) gemäß Beispiel 1 und 35 Vergleichsbeispiel 1 aufwies.

Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

	Titandioxid-Gehalt des Polymers [Gew.-ppm ; bestimmt als Titan]				
	Nach 24 h	Nach 48 h	Nach 96 h	Nach 144 h	Nach 240 h
Beispiel 1	3	2	2	1	1
Beispiel 2	2	1	--	--	--
Vgl.-Bsp.1	7	6	5	4	4

45 Tabelle 1  
 " -- " : Unterhalb der Nachweisgrenze von 1 ppm

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Polyamids durch Umsetzung einer Mischung, die ein Monomeres, das eine Nitrilgruppe und mindestens eine weitere zur Bildung einer Carboxamidgruppe fähige funktionelle Gruppe aufweist, und Wasser enthält, in Gegenwart von Titandioxid als Katalysator, dadurch gekennzeichnet, daß das Titandioxid eine BET-Oberfläche, bestimmt gemäß der deutschen Norm DIN 66 131 nach der Mehrpunktmetode mittels des volumetrischen Verfahrens, im Bereich von 5 bis 35 m<sup>2</sup>/g aufweist.
  
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Titandioxid eine BET-Oberfläche im Bereich von 15 bis 35 m<sup>2</sup>/g aufweist.
  
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Monomere eine Nitrilgruppe und als mindestens eine weitere zur Bildung einer Carboxamidgruppe fähige funktionelle Gruppe mindestens eine Gruppe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäureamidgruppe, Carbonsäuregruppe, Estergruppe und Aminogruppe aufweist.
  
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Monomer ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Dinitril, Nitrilocarbonsäureamid, Nitrilocarbonsäure, Nitrilocarbonsäureester, Aminonitril oder deren Gemische.
  
5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Monomer eine aliphatische Verbindung ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus alpha,omega-Dinitril, alpha,omega-Nitrilocarbonsäureamid, alpha,omega-Nitrilocarbonsäure, alpha,omega-Nitrilocarbonsäureester, alpha,omega-Aminonitril oder deren Gemische.
  
6. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Monomer ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Adipodinitril, 5-Cyanovaleriansäureamid, 5-Cyanovaleriansäure, Cyanovaleriansäure-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylester, 6-Aminocapronitril oder deren Gemische.
  
7. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Monomer ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Adipodinitril, 5-Cyanovaleriansäureamid, 5-Cyanovaleriansäure, 6-Aminocapronitril oder deren Gemische.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 3 bis 7, wobei man das Monomer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Dinitril, Nitrilocarbonsäureamid, Nitrilocarbonsäure, Nitrilocarbonsäureester oder deren Gemische zusammen mit einem Diamin einsetzt, wobei  
5 man das molare Verhältnis des genannten Monomers zu dem ge-  
nannten Diamin im Bereich von 0,9:1 bis 1:0,9 wählt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei man als Diamin eine Ver-  
bindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,2-Diamino-  
10 ethan, 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, 1,5-Diaminopen-  
tan, 2-Methyl-1,5-diaminopentan, 1,6-Diaminohexan, 1,7-Diami-  
noheptan, 1,8-Diaminoctan, 1,9-Diaminononan, 1,10-Diaminode-  
can oder deren Gemische einsetzt.

15

20

25

30

35

40

45

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 03/03614
---

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08G69/00
--

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC
---

B. FIELDS SEARCHED
--------------------

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08G
---

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
---

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
--

EPO-Internal, WPI Data, PAJ
-----------------------------

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT
--

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99 38908 A (BASF AG ;FUCHS EBERHARD (DE); HILDEBRANDT VOLKER (DE); MOHRSCHLADT) 5 August 1999 (1999-08-05) cited in the application page 29, line 28 - line 31; claims 1-10	1-9
A	DE 100 33 544 A (BASF AG) 24 January 2002 (2002-01-24) paragraph '0037!; claims 1-13	1-9

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search
---

4 August 2003
---------------

Date of mailing of the International search report
--

12/08/2003
------------

Name and mailing address of the ISA
-------------------------------------

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016
---

Authorized officer
--------------------

olde Schepen, B
-----------------

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/03614

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 9938908	A	05-08-1999		DE 19804023 A1 AU 2923699 A BG 104648 A BR 9908543 A CA 2319745 A1 CN 1295591 T DE 59902183 D1 WO 9938908 A1 EP 1054919 A1 ES 2181401 T3 JP 2002501960 T PL 342294 A1 SK 11102000 A3 TR 200002251 T2 TW 502045 B US 6316588 B1		05-08-1999 16-08-1999 28-02-2001 05-12-2000 05-08-1999 16-05-2001 05-09-2002 05-08-1999 29-11-2000 16-02-2003 22-01-2002 04-06-2001 09-04-2001 22-01-2001 11-09-2002 13-11-2001
DE 10033544	A	24-01-2002		DE 10033544 A1 AU 8759401 A BR 0112427 A CA 2415653 A1 CZ 20030091 A3 WO 0208313 A1 EP 1299450 A1		24-01-2002 05-02-2002 08-07-2003 31-01-2002 18-06-2003 31-01-2002 09-04-2003

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/03614

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08G69/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 99 38908 A (BASF AG ;FUCHS EBERHARD (DE); HILDEBRANDT VOLKER (DE); MOHRSCHLADT) 5. August 1999 (1999-08-05) in der Anmeldung erwähnt Seite 29, Zeile 28 - Zeile 31; Ansprüche 1-10 ---	1-9
A	DE 100 33 544 A (BASF AG) 24. Januar 2002 (2002-01-24) Absatz '0037!; Ansprüche 1-13 -----	1-9

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie<sup>a</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmelde datum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifehaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmelde datum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmelde datum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*&amp;\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

4. August 2003

12/08/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax. (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

olde Schepers, B

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/03614

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9938908	A	05-08-1999		DE 19804023 A1 AU 2923699 A BG 104648 A BR 9908543 A CA 2319745 A1 CN 1295591 T DE 59902183 D1 WO 9938908 A1 EP 1054919 A1 ES 2181401 T3 JP 2002501960 T PL 342294 A1 SK 11102000 A3 TR 200002251 T2 TW 502045 B US 6316588 B1		05-08-1999 16-08-1999 28-02-2001 05-12-2000 05-08-1999 16-05-2001 05-09-2002 05-08-1999 29-11-2000 16-02-2003 22-01-2002 04-06-2001 09-04-2001 22-01-2001 11-09-2002 13-11-2001
DE 10033544	A	24-01-2002		DE 10033544 A1 AU 8759401 A BR 0112427 A CA 2415653 A1 CZ 20030091 A3 WO 0208313 A1 EP 1299450 A1		24-01-2002 05-02-2002 08-07-2003 31-01-2002 18-06-2003 31-01-2002 09-04-2003